

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **08-049088**

(43)Date of publication of application : **20.02.1996**

(51)Int.Cl.

C25B	3/00
C08G	77/60
G02B	1/04
G03F	7/075
// C07F	7/12

(21)Application number : 06-204229

(71)Applicant : **TOAGOSEI CO LTD**

(22)Date of filing : **05.08.1994**

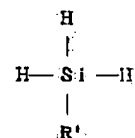
(72)Inventor : **KIMATA YOSHINORI**
KURIYAMA AKIRA

(54) PRODUCTION OF ORGANOHYDROPOLYSILANE AND NOVEL FLUORINE-CONTAINING POLYSILANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently produce an organohydropolysilane useful for a photoconductor, etc., in a high yield by electrolyzing organotrihydrosilane represented by a specified formula in an org. solvent contg. a supporting electrolyte.

CONSTITUTION: Organotrihydrosilane represented by the formula [where R1 is an alkyl, aryl or a fluoroalkyl represented by the formula CH₂CH₂Rb (where Rb is a 1-5C perfluoroalkyl)], e.g. 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexylsilane is electrolyzed in an org. solvent contg. a supporting electrolyte. A salt contg. no oxygen in each molecule, e.g. tetraalkylammonium tetrafluoroborate is used as the supporting electrolyte at about 0.05-2mol/l concn. and 1,2-dimethoxyethane is, e.g. used as the org. solvent. The objective novel organohydropolysilane is obtd. without producing a halide as a by-product or generating harmful gaseous halogen.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2861820

[Date of registration] 11.12.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the new fluoro alkyl hydronalium polysilane which can be used as the manufacture method of ORGANO hydronalium polysilane useful as a raw material of various reactions, such as a precursor of an optical conductor, a photoresist, and silicon carbide ceramics, luminescent material, charge transportation material, or a hydrosilylation reaction, an optoelectronics material, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] a principal chain $-(R\text{SiH})_n-$ (however, R shows an organic machine) it is -- ORGANO hydronalium polysilane excels [compatibility / to glass or a silicon substrate] in the thin film organization potency force highly, and useful is carried out as various kinds of electron and optical high-performance material, a ceramic precursor material, etc.

[0003] [, for example, C.T.Aitken, by which the method of carrying out dehydrogenation condensation of the ORGANO TORIHIDORO silanes, using a titanocene system or a zirconocene system catalyst as a method of manufacturing such ORGANO hydronalium polysilane is learned, J.F.Harrod, E.Samuel, J and Am, Chem.Soc., and 108 and 4059 (1986) --] . However, to water or oxygen, eye an unstable hatchet and handling are very difficult for the polymerization catalyst used for a reaction, and it the polymerization degree of the polysilane obtained by this method is not only a low thing to five to about seven, but was not able to be industrially called advantageous method.

[0004] Moreover, the method of manufacturing the aforementioned polysilane is indicated by carrying out the condensation reaction of the ORGANO dichlorosilane under a high temperature service 100 degrees C or more using alkali metal, such as sodium and a potassium, by using ORGANO dichlorosilane, such as phenyl dichlorosilane, as a start raw material (JP,4-264132,A). however, a possibility of a metal chloride carrying out a byproduction by the chlorine desorbed from the monomer by the condensation reaction, and mixing as an impurity into a product in order to use organochlorosilanes as a raw material monomer -- it is -- various electronic material -- we are anxious about the influence on a member etc. Moreover, since it reacted using alkali metal, the organochlorosilanes of a raw material were easily understood an added water part by the moisture in air, and not only danger is very large, but it had the problem which needs processing of the sour gas which handling is not only difficult, but occurs in that case, i.e., a hydrogen chloride, or the cure against corrosion prevention of a reactor.

[0005] The method of manufacturing ORGANO polysilane is proposed by on the other hand carrying out electrolytic reduction of the ORGANO dichlorosilane in the polar solvent containing a supporting electrolyte using aluminum or a magnesium electrode (JP,3-104893,A). However, if ORGANO dichlorosilane is electrolyzed, a chloride ion will carry out a byproduction. This will need to oxidize on an electrode and it will be necessary to prevent detrimental chlorine gas and a detrimental bird clapper, and as described above, chlorine, such as aluminum or magnesium, and the electrode which reacts are used. A means to remove from the system of reaction by making chlorine into a metal chloride needed to be provided, and the disadvantageous and complicated process needed economically exchange of an electrode, or the recovery processing of a metal chloride which carries out a byproduction so much.

[0006] That is, the kind of polysilane obtained was not asked, but the problem resulting from the chlorine contained in a raw material arose, the alkali-metal ion and chloride ion of a minute amount were contained in the polysilane it not only cannot say it as the advantageous manufacture method industrially, but manufactured, and the method using organochlorosilanes as a raw material had the case where it was unsuitable especially as an electronic material. Then, the cure against corrosion prevention etc. was not needed but a method of manufacturing industrially advantageously the ORGANO hydronalium polysilane which contains neither alkali-metal ion nor a chloride ion was desired.

[0007] Moreover, the appearance of low fluorine-containing polysilane is also expected for the refractive index expected as optoelectronics material, such as an optical waveguide, or a raw material of those.

[0008] Although the method of making a fluorine-containing dichlorosilane compound condense under a high temperature service using metallic sodium was conventionally tried about the process of fluorine-containing polysilane, side reaction, such as bridge formation by the reaction of metallic sodium and a fluorine, occurred, it is difficult to obtain the polysilane of fusibility with sufficient yield, and there was also a problem resulting from the chlorine further contained in a raw material as described above.

[0009] This invention persons are methyls. - 3, 3, and 3-truffe RUORO propyl dichlorosilane is used, and it is the poly [methyl by the electrolytic polymerization method. - Although the method of manufacturing 3, 3, and 3-truffe RUORO propyl silane] was already proposed, the fluorine-containing polysilane whose principal chain is -(R (f) SiH) n- (however, R (f) shows a fluoro alkyl group.) substantially, and its manufacture method are not learned.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention persons An optical conductor, a photoresist, the precursor of silicon carbide ceramics, Are useful for various uses, such as optoelectronics material, such as luminescent material, charge transportation material, and an optical waveguide. Moreover, the result wholeheartedly studied about the various ORGANO hydronalium polysilane which can be used for various reactions, such as a hydrosilylation reaction, and whose principal chains are -(RSiH) n- substantially, Without using a corrosive high raw material like organochlorosilanes, by-products, such as a halogenide, are not generated and detrimental halogen gas is not generated. under clean environment The manufacture method which is moreover high yield more efficiently about the ORGANO hydronalium polysilane of polymerization degree sufficient as a luminescent material etc., and does not contain alkali-metal ion or a chloride ion at all, and new fluoro alkyl hydronalium polysilane were found out, and this invention was completed.

[0011]

[Means for Solving the Problem] One of this inventions is the manufacture method of the ORGANO hydronalium polysilane characterized by electrolyzing in the organic solvent containing a supporting electrolyte [silane / [ORGANO hydrosilane (1) is called hereafter] / ORGANO TORIHIDORO / which is shown by the formula (1)].

[0012] Furthermore, this invention is the manufacture method of the ORGANO hydronalium polysilane characterized by electrolyzing in the organic solvent containing the supporting electrolyte which is the salt which does not have an oxygen atom for ORGANO hydrosilane (1) in a molecule.

[0013]

[Formula 6]



(ただし、式中R' はアルキル基、アリール基または式(2)で示されるフル

オロアルキル基である。)

[0014]

[Formula 7]

-CH₂ CH₂ R_f (2)

(However, R_f shows the perfluoro-alkyl group of carbon numbers 1-5.)

[0015] Moreover, another of this invention is offer of the fluoro alkyl hydronalium polysilane (fluoro alkyl hydronalium polysilane is only called hereafter) of molecular weight 200-5,000 which consists of a repeat unit a principal chain is substantially indicated to be by the formula (5).

[0016]

[Formula 8]



(ただし、式中R_f は炭素数1～5のペルフルオロアルキル基である。)

[0017] although ORGANO hydrosilane (1) is as being shown by the above-mentioned formula (1) -- R₁ setting -- as the desirable example of an alkyl group -- the alkyl group of carbon numbers 1-8 -- it is the alkyl group of carbon numbers 5-7 still more preferably, and a phenyl group, a tolyl group, etc. are mentioned as a desirable example of an aryl group, and especially a phenyl group is the optimal

[0018] Although a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl, a pentyl machine, a hexyl machine, a heptyl machine, and an octyl machine may be mentioned and the shape of a straight chain and the letter of branching are sufficient as these alkyl groups as an example of the above-mentioned desirable alkyl group, the shape of a straight chain is still more desirable.

[0019] If the suitable example of ORGANO hydrosilane (1) of having the above-mentioned alkyl group or a phenyl group is shown, it will be phenylsilane, a methylsilane, an ethyl silane, a propyl silane, a butyl silane, a pentyl silane, a hexyl silane, a heptyl silane, and an octyl silane, and phenylsilane and n-pentyl silane, n-hexyl silane, n-heptyl silane, etc. will be used the optimal from the field of seeing from points, such as the boiling point, and being easy to deal with it

[0020] R_f shown by the formula (2) in ORGANO hydrosilane (1) The number of the carbon atoms which can be set is 1-5, and is 3-5 preferably. R_f shown by the formula (2) As an example of the ORGANO hydrosilane (1) which it has 3, 3, and

3-trifluoromethyl propyl silane, 3, 3, 4 and 4, 4-pentafluorobutyl silane, It is 3, 3, 4, 4, 5, 5, and 5-heptafluoro pentyl silane, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6 and 6, and 6-nona fluoro hexyl silane and 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7 and 7, and 7-undeca fluoro heptyl silane. Preferably 3, 3, 4, 4, 5, 5, and 5-heptafluoro pentyl silane, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-nona fluoro hexyl silane and 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7 and 7, and 7-undeca fluoro heptyl silane is mentioned, and it is a 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-nona fluoro hexyl silane especially suitably.

[0021] As an electrode material used for the anode plate or cathode for electrolyzing ORGANO hydrosilane (1), platinum, carbon, etc. are mentioned suitably. These electrode materials are inactive electrochemically and repeat use is possible for them. In this manufacture method, since hydrogen gas is generated in case ORGANO hydronalium polysilane is generated from ORGANO hydrosilane (1), a hydrogen overvoltage is suitable for especially low platinum.

[0022] Into the cell for electrolyzing ORGANO hydrosilane (1), the electrolytic solution which dissolved the supporting electrolyte is contained. Suitably as a supporting electrolyte, in a molecule, the salt which does not have an oxygen atom is suitable and a borate or phosphate is especially mentioned as a suitable salt. Moreover, as an opposite cation of a salt, tetrapod alkylammonium is suitable.

[0023] As a suitable borate, the tetrapod fluoroboric-acid tetrapod alkylammonium shown by the formula (3) is mentioned, and it is suitable R2. It is the straight chain-like alkyl group of carbon numbers 2-4.

[0024]

[Formula 9]

(R2) 4 NBF₄ (3)

(R2 is the alkyl group of carbon numbers 1-4 among a formula, and even if all R2 is the same, it may differ.)

[0025] As an example of a suitable borate, tetrapod fluoroboric-acid tetramethylammonium, a tetrapod fluoroboric-acid tetraethylammonium, tetrapod fluoroboric-acid tetrapod-n-propyl ammonium, tetrapod fluoroboric-acid tetrapod-i-propyl ammonium, tetrapod fluoroboric-acid tetrapod-n-butyl ammonium, etc. are mentioned. The point of the solubility to an organic solvent being high and giving high conductivity by the electrolytic solution also among these to R2 The tetrapod fluoroboric-acid tetraethylammonium, tetrapod fluoroboric-acid tetrapod-n-propyl ammonium, and tetrapod fluoroboric-acid tetrapod-n-butyl ammonium which are the straight chain-like alkyl group of carbon numbers 2-4 are the optimal.

[0026] As suitable phosphate, the hexafluoro phosphoric-acid tetrapod alkylammonium shown by the formula (4) is mentioned, and it is suitable R3. It is the straight chain-like alkyl group of carbon numbers 2-4.

[0027]

[Formula 10]

(R3) 4 NPF₆ (4)

(R3 is the alkyl group of carbon numbers 1-4 among a formula, and even if all R3 is the same, it may differ.)

[0028] As an example of suitable phosphate, hexafluoro phosphoric-acid tetramethylammonium, a hexafluoro phosphoric-acid tetraethylammonium, hexafluoro phosphoric-acid tetrapod-n-propyl ammonium, hexafluoro phosphoric-acid tetrapod-i-propyl ammonium, hexafluoro phosphoric-acid tetrapod-n-butyl ammonium, etc. are mentioned. The point of the solubility to an organic solvent being high and giving high conductivity by the electrolytic solution also among these to R3 The hexafluoro phosphoric-acid tetraethylammonium, hexafluoro phosphoric-acid tetrapod-n-propyl ammonium, and hexafluoro phosphoric-acid tetrapod-n-butyl ammonium which are the straight chain-like alkyl group of carbon numbers 2-4 are the optimal.

[0029] It is not limited, especially if these supporting electrolytes are dissolved and a supporting electrolyte, ORGANO hydrosilane (1), and the ORGANO hydronalium polysilane to generate are dissolved as the electrolytic solution and an organic solvent to make, and 1, 2-dimethoxyethane (DME), a dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, a tetrahydrofuran (THF), etc. are suitable, and ** RI, especially DME are suitable. Moreover, these may use two or more sorts together.

[0030] The concentration of the supporting electrolyte in the electrolytic solution is mol/0.1 liters - one mol/a liter desirable especially preferably [mols / two //l. / mol/0.05 liters -] in order to enlarge the generation rate of ORGANO hydronalium polysilane more mostly through an electrolytic current.

[0031] It is desirable still more desirable to become mol/0.05 liters - ten mols/a liter, and the concentration in the electrolytic solution of the ORGANO hydrosilane (1) which is a raw material is mol/0.1 liters - two mols/a liter especially preferably mol/0.1 liters - five mols/liter concentration. When concentration is too high not much, there is a possibility that the electric resistance of the electrolytic solution may become high.

[0032] An electrolysis reaction is made to perform by energizing the current of the specified quantity, if the manufacture method of this invention is explained still more concretely, putting ORGANO hydrosilane (1), a supporting electrolyte, and a solvent into the cell which installed an anode plate and cathode and which can be sealed, and stirring mechanically preferably. As for the inside of a cell, it is desirable to consider as the inert gas atmosphere from which moisture and oxygen were removed, and dryness nitrogen or argon gas atmosphere is specifically mentioned.

[0033] the amount of energization -- criteria [hydrosilane / (1) / ORGANO] -- carrying out -- usually -- one F //mol / - ten F/mol desirable -- further -- desirable -- one F //mol / - five F/mol it is -- especially -- desirable -- two F //mol / - four F/mol it is .

[0034] At the arbitrary temperature'below the boiling point of the solvent used from 0 degree C, reaction temperature is good and is 10 degrees C - 30 degrees C more preferably.

[0035] The diaphragm needed in the usual electrolysis reaction may be used for the cell used by this invention, or it is not

necessary to use it for it.

[0036] Since the column chromatography filled up with silica gel if needed refines after adding toluene or n-hexane to a reaction solution, making a supporting electrolyte precipitate, after performing an electrolysis reaction by this method, and removing, it is eluted with a solvent, and the purpose product is acquired by ****(ing) and carrying out reduced pressure drying of the solvent under reduced pressure.

[0037] A principal chain is $-(R_1 SiH)_n$ substantially, and the ORGANO hydronalium polysilane obtained by the manufacture method of this invention is polymer meltable to the usual organic solvents, such as toluene, a tetrahydrofuran, and chloroform. Moreover, substituent R_1 of the side chain of ORGANO hydronalium polysilane R_1 of the ORGANO hydrosilane (1) which is a raw material Corresponding, the both-ends section of ORGANO hydronalium polysilane is a hydrogen atom.

[0038] If the suitable example of the ORGANO hydronalium polysilane obtained by the manufacture method of this invention is shown, as polysilane one side chain of whose is an alkyl group or an aryl group Poly [phenylsilane] poly [methylsilane] poly [ethyl silane], Poly [propyl silane] poly [butyl silane] poly [pentyl silane], [Heptyl silane], the poly [octyl silane], etc. are mentioned. poly -- a [hexyl silane] and poly -- the inside of them -- further -- suitable -- poly -- a [phenylsilane] and poly [pentyl silane] poly [hexyl silane] poly [heptyl silane] mentions -- having -- especially -- poly -- [phenylsilane] and poly -- it is a [hexyl silane]

[0039] moreover, as an example of the fluoro alkyl hydronalium polysilane which is a fluoro alkyl group by which one side chain is shown by the formula (2) Poly [3, 3, and 3-trifluoropropyl silane] poly [3, 3, 4 and 4, 4-pentafluorobutyl silane], Poly [3, 3, 4, 4, 5 and 5, and 5-heptafluoropentyl silane], poly -- [3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-nonafluorohexyl silane] and poly [3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7 and 7, and 7-undecafluoroheptyl silane --] -- it is -- Preferably Poly [3, 3, 4, 4, 5 and 5, and 5-heptafluoropentyl silane], poly -- [-- three -- three -- four -- four -- five -- five -- six -- six -- six -- nona -- a fluoro -- a hexyl -- a silane --] -- and -- poly -- [-- three -- three -- four -- four -- five -- five -- six -- six -- seven -- seven -- seven -- undeca -- a fluoro -- a heptyl -- a silane --] -- mentioning -- having -- especially -- suitable -- poly -- it is a [3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-nonafluoro hexyl silane]

[0040] The suitable polymerization degree (n) of the ORGANO hydronalium polysilane obtained by the manufacture method of this invention is 2-50, and a still more suitable upper limit is 30 and it is 20 especially suitably.

[0041] According to the manufacture method of this invention, the number average molecular weight of ORGANO hydronalium polysilane is 200-5,000 suitably, and is 200-2,000 still more preferably.

[0042] The above-mentioned ORGANO hydronalium polysilane is applicable to various reactions, such as a precursor of an optical conductor, a photoresist, and silicon carbide ceramics, luminescent material, charge transportation material, and a hydrosilylation reaction.

[0043] Moreover, it sets to the manufacture method of the above-mentioned this invention, and is R_1 . By using the ORGANO hydrosilane (1) which is the fluoro alkyl group shown by the formula (2) mentioned above, the new fluoro alkyl hydronalium polysilane shown by the formula (5) mentioned above can be manufactured.

[0044] The number average molecular weight of this fluoro alkyl hydronalium polysilane is 200-5,000, and is 200-2,000 suitably. Moreover, the both-ends section of this fluoro alkyl hydronalium polysilane is a hydrogen atom.

[0045] In addition to the above-mentioned use, useful [of the above-mentioned fluoro alkyl hydronalium polysilane] is carried out to various uses, such as optoelectronics material, such as an optical waveguide, using especially a refractive index being low.

[0046]

[Example] Hereafter, based on an example, this invention is explained more to a detail.

[0047] (Example 1) To a cylindrical shape unilocular type cell (henceforth a cell) with an equipped with two platinum electrodes (2cmx2.5cmx0.01mm) capacity of 30ml, it is tetrapod fluoroboric-acid tetrapod-n-butyl ammonium 0.66g (2mmol) as a supporting electrolyte. After putting in and decompressing the interior with the vacuum pump, dryness ARUGONGASU was introduced and it was made the inert atmosphere.

[0048] After dehydrating by metallic sodium beforehand, distilled 1 and 2-dimethoxyethane 10ml was put in by the syringe from the sample inlet as a solvent of a supporting electrolyte, it stirred with the magnetic stirrer, and the electrolytic solution was prepared. Next, it is 0.54g (5mmol) so that it may become 0.5 mols/liter concentration about phenylsilane. It taught.

[0049] The galvanostat was connected to the cell and it electrolyzed by the 20mA constant current in the room temperature. A reaction is three F/mol on the basis of phenylsilane. It continued until it was energized.

[0050] After condensing the reaction solution by the rotating evaporator after the electrolysis end, dissolving in toluene 5ml again, putting this into a silica gel column and being eluted with 100ml toluene subsequently, under reduced pressure, the solvent was removed, and the purpose product was refined and isolated.

[0051] As a result of measuring by the gel permeation chromatography (polystyrene conversion) and infrared absorption spectrum of the purpose product which were obtained, as for this purpose product, it was checked that 545 and degree of dispersion (M_w/M_n) is [the distribution of 1.11 and polymerization degree (n)] poly [phenylsilane [of 2-20]] for number average molecular weight. Moreover, the yield was 38%.

[0052] In addition, the result which measured the infrared absorption spectrum of this purpose product is as drawing 1, and is Si-H and Si-C six H₅. While the belonging characteristic absorption was checked by 2,120cm⁻¹ and 1,428cm⁻¹, respectively, it turns out that there is almost no absorption of the siloxane joint origin.

[0053] Furthermore, as a result of measuring the ultraviolet-absorption spectrum of the purpose product, the strong feature ultraviolet-absorption property was shown in polysilane, the absorption maximum wavelength is 252nm (a measurement solvent is a cyclohexane), and absorption originating in Si-Si combination was accepted from an absorption coefficient being 6.0×10^3 -(unit Si monomer)¹(l)-1.

[0054] Moreover, the purpose product Si-H and Si-C six H5 in [the proton integration ratio of 1 H-NMR to] the purpose product A ratio is 1.1 and it was checked that the hydronalium machine has combined with all Si atoms that constitute a polymer principal chain.

[0055] (Example 2) Except having replaced with phenylsilane and having used n-hexyl silane as the raw material, the electrolysis reaction was performed like the example 1 and the purpose product was obtained.

[0056] As a result of measuring the gel permeation chromatography (polystyrene conversion) and infrared absorption spectrum of the purpose product which were obtained, as for this purpose product, number average molecular weight was checked [that 1,120 and degree of dispersion (Mw/Mn) is / the distribution of 1.09 and polymerization degree (n) / poly [n-hexyl silane / of 5-30 /], or]. Moreover, the yield was 70%.

[0057] In addition, the result which measured the infrared absorption spectrum of this purpose product was as drawing 2, and while the characteristic absorption by which Si-H belongs to 2,117cm⁻¹ again at Si-n-C six H13 was checked by 2,959cm⁻¹-2,856cm⁻¹, it turns out that there is almost no absorption of the siloxane joint origin.

[0058] Furthermore, as a result of measuring the ultraviolet-absorption spectrum of the purpose product, the strong feature ultraviolet-absorption property was shown in polysilane, the absorption maximum wavelength is 252nm (a measurement solvent is a cyclohexane), and absorption originating in Si-Si combination was accepted from an absorption coefficient being 7.7×10^3 -(unit Si monomer)¹(l)-1.

[0059] Moreover, the purpose product It was checked that the hydronalium machine has combined with all Si atoms that Si-H in the purpose product and the ratio of Si-n-C six H13 are 1.1, and constitute a polymer principal chain from a proton integration ratio of 1 H-NMR.

[0060] (Example 3) It replaced with tetrapod fluoroboric-acid tetrapod-n-butyl ammonium, and except having used hexafluoro phosphoric-acid tetrapod-n-butyl ammonium 0.77g (2mmol) as a supporting electrolyte, the electrolysis reaction was performed like the example 1 and the purpose product was obtained.

[0061] As a result of analyzing the obtained purpose product as an example 1 similarly, as for this purpose product, it was checked that 565 and degree of dispersion (Mw/Mn) is [the distribution of 1.15 and polymerization degree (n)] poly [phenylsilane [of 2-20]] for number average molecular weight. Moreover, the yield was 40%.

[0062] Furthermore, as a result of measuring the ultraviolet-absorption spectrum of the purpose product, the strong feature ultraviolet-absorption property was shown in polysilane, the absorption maximum wavelength is 252nm (a measurement solvent is a cyclohexane), and absorption originating in Si-Si combination was accepted from an absorption coefficient being 6.0×10^3 -(unit Si monomer)¹(l)-1.

[0063] Moreover, the purpose product Si-H and Si-C six H6 in [the proton integration ratio of 1 H-NMR to] the purpose product A ratio is 1.1 and it was checked that the hydronalium machine has combined with all Si atoms that constitute a polymer principal chain.

[0064] (Example 4) Except having replaced with phenylsilane and having used 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-nona fluoro hexyl silane 0.82g (3mmol) as the raw material, the electrolysis reaction was performed like the example 1 and the purpose product was obtained.

[0065] the result which measured the gel permeation chromatography (polystyrene conversion) and infrared absorption spectrum of the purpose product which were obtained -- this purpose product -- number average molecular weight -- 1,350 and degree of dispersion (Mw/Mn) -- the distribution of 1.11 and polymerization degree (n) -- poly of 2-10 -- it was checked that it is a [3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, and 6-nona fluoro hexyl silane] or] Moreover, the yield was 63%.

[0066] In addition, the result which measured the infrared absorption spectrum of this purpose product was as drawing 3, and while the characteristic absorption which belongs to C-H and Si-H was checked by 2,948cm⁻¹ and 2,139cm⁻¹, respectively, it turns out that absorption originating in C-F is checked in 1,134cm⁻¹-1,354cm⁻¹, and there is almost no absorption of the siloxane joint origin.

[0067] Furthermore, as a result of measuring the ultraviolet-absorption spectrum of the purpose product, the strong feature ultraviolet-absorption property was shown in polysilane, the absorption maximum wavelength is 252nm (a measurement solvent is a cyclohexane), and absorption originating in Si-Si combination was accepted from an absorption coefficient being 5.0×10^3 -(unit Si monomer)¹(l)-1.

[0068] Moreover, the purpose product Si-H and Si-(CH₂)₂ 3 (CF₂) CF₃ in [the proton integration ratio of 1 H-NMR to] the purpose product A ratio is 1.4 and it was checked that the hydronalium machine has combined with all Si atoms that constitute a polymer principal chain.

[0069]

[Effect of the Invention] According to the manufacture method of this invention, are useful for various uses, such as optoelectronics material, such as a precursor of an optical conductor, a photoresist, and silicon carbide ceramics, luminescent material, charge transportation material, and an optical waveguide. Moreover, the principal chain which can be used for various reactions, such as a hydrosilylation reaction, is -(R¹ SiH) n- substantially. The various ORGANO hydronalium polysilane which has polymerization degree sufficient as a luminescent material etc. Without using a corrosive high raw

material like organochlorosilanes, by-products, such as a halogenide, are not generated and detrimental halogen gas is not generated. moreover, more efficiently under clean environment by high yield And it is the method of manufacturing without completely including alkali-metal ion and a chloride ion, and various uses, such as optoelectronics material, such as an optical waveguide, and the new fluoro alkyl hydronalium polysilane which can be used for the raw material etc. can be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the ORGANO hydronalium polysilane characterized by electrolyzing the ORGANO TORIHIDORO silane shown by the formula (1) in the organic solvent containing a supporting electrolyte.

[Formula 1]



(ただし、式中R' はアルキル基、アリール基または式(2)で示されるフルオロアルキル基である。)

[Formula 2]

-CH₂CH₂R_f(2)

(However, R_f is the perfluoro-alkyl group of carbon numbers 1-5.)

[Claim 2] The manufacture method of the ORGANO hydronalium polysilane according to claim 1 characterized by a supporting electrolyte being the salt which does not have an oxygen atom in a molecule.

[Claim 3] The manufacture method of the ORGANO hydronalium polysilane according to claim 2 characterized by a salt being a borate which does not have an oxygen atom in a molecule.

[Claim 4] The manufacture method of the ORGANO hydronalium polysilane according to claim 3 characterized by being tetrapod fluoroboric-acid tetrapod alkylammonium a borate is indicated to be by the formula (3).

[Formula 3]

(R₂)₄NBF₄(3)

(R₂ is the alkyl group of carbon numbers 1-4 among a formula, and even if all R₂ is the same, it may differ.)

[Claim 5] The manufacture method of the ORGANO hydronalium polysilane according to claim 2 characterized by a salt being phosphate which does not have an oxygen atom in a molecule.

[Claim 6] The manufacture method of the ORGANO hydronalium polysilane according to claim 5 characterized by being hexafluoro phosphoric-acid tetrapod alkylammonium phosphate is indicated to be by the formula (4).

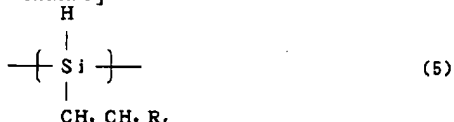
[Formula 4]

(R₃)₄NPF₆(4)

(R₃ is the alkyl group of carbon numbers 1-4 among a formula, and even if all R₃ is the same, it may differ.)

[Claim 7] Fluoro alkyl hydronalium polysilane of number average molecular weight 200-5,000 which consists of a repeat unit a principal chain is substantially indicated to be by the formula (5).

[Formula 5]



(ただし、式中R_f は炭素数1～5のペルフルオロアルキル基である。)

[Translation done.]

DERWENT-ACC-NO: 1996-167498

DERWENT-WEEK: 199913

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Novel fluoro:alkyl:hydro:poly:silane
and organo:hydro:poly:silane prepn. - for
use e.g. as photoconductors, photoresists,
precursors for silicon carbide and opto-electronic material

PATENT-ASSIGNEE: TOA GOSEI CHEM IND LTD[TOAG]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0204229 (August 5, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 08049088 A		February 20, 1996	N/A
009	C25B	003/00	
JP 2861820 B2		February 24, 1999	N/A
008	C25B	003/00	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 08049088A	N/A	
1994JP-0204229	August 5, 1994	
JP 2861820B2	N/A	
1994JP-0204229	August 5, 1994	
JP 2861820B2	Previous Publ.	JP 8049088
N/A		

INT-CL (IPC): C07F007/12, C08G077/60 , C25B003/00 ,
G02B001/04 ,
G03F007/075

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08049088A

BASIC-ABSTRACT:

Prepn. of an organohydropolysilane comprises electrolysing an organotrihydrosilane of formula (I) in organic solvent contg. a supporting electrolyte. In (I): R1 = alkyl, aryl or a fluoroalkyl of formula -CH₂CH₂R_f (II), where R_f = 1-5C perfluoroalkyl.

Also claimed are fluoroalkylhydropolysilanes with a number average mol.wt. (Mn) of 200-5000 with the principal chain consisting of a repeating unit of formula (III), where R_f = 1-5C perfluoroalkyl.

USE - Used as photoconductors, photoresists, precursors for silicon carbide ceramics, luminescent and charge transport materials, optoelectronic materials for e.g. optical wave guides and materials to be subjected to hydrosilylation reaction. The fluoroalkylhydropolysiloxanes are used as optoelectronic materials.

ADVANTAGE - The prepn. does not use corrosive materials, e.g. organochlorosilanes, does not contain alkali metal ions and Cl ions and can give, under clean conditions, organohydropolysilanes in high yield without by-prods. and poisonous halogen gases generation, e.g. halides.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE-TERMS: NOVEL FLUORO ALKYL HYDRO POLY SILANE ORGANO
HYDRO POLY SILANE
PREPARATION PHOTOCONDUCTOR PHOTORESIST
PRECURSOR SILICON CARBIDE
OPTO ELECTRONIC MATERIAL

DERWENT-CLASS: A26 E11 G06 L02 L03 P81 P84 U11 V07

CPI-CODES: A06-A00A; A10-D; E05-E02D; G04-A; G06-D04;
G06-F03A; G06-F03C;
L02-A; L03-H;

EPI-CODES: U11-A06A; V07-K10B2;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

B414 B514 B720 B743 B744 B780 B833 G010 G019 G020
G021 G029 G040 G100 G111 G112 G113 G221 G299 H601
H607 H608 H609 H681 H682 H683 H684 H685 H689 M121
M122 M124 M129 M146 M149 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231
M232 M233 M250 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313
M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333
M340 M342 M344 M361 M391 M392 M393 M411 M510 M520
M530 M531 M532 M533 M540 M620 M730 M903 M904 Q120
Q349 Q453 Q454

Markush Compounds

199617-C4301-Q

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G2288 G2277 G2266 D01 Si 4A D11 D10 D18*R D83 D84
D85 D86

D87 D69 F* 7A F83 F86 ; P1423 F88 Si 4A ; H0000 ; L9999
L2573 L2506

; L9999 L2448 L2437 ; L9999 L2777 ; L9999 L2540 L2506

Polymer Index [1.2]

018 ; ND03 ; B9999 B5094 B4977 B4740 ; Q9999 Q8628
Q8617 Q8606 ;

Q9999 Q6928 ; Q9999 Q8617*R Q8606 ; Q9999 Q8344 Q8264 ;
Q9999 Q7487

Q7330 ; Q9999 Q7512 ; B9999 B3009 ; K9370

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-052907

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1996-140733

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-49088

(43)公開日 平成8年(1996)2月20日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 B 3/00				
C 0 8 G 77/60	NUM			
G 0 2 B 1/04				
G 0 3 F 7/075	5 1 1			
// C 0 7 F 7/12		W		

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平6-204229

(22)出願日 平成6年(1994)8月5日

(71)出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 木全 良典

茨城県つくば市大久保2番 東亜合成株式
会社つくば研究所内

(72)発明者 栗山 晃

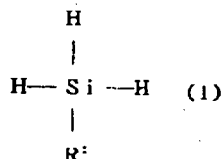
茨城県つくば市大久保2番 東亜合成株式
会社つくば研究所内

(54)【発明の名称】 オルガノヒドロポリシランの製造方法および新規な含フッ素ポリシラン

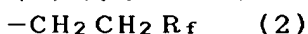
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 光電導体、フォトレジスト、炭化ケイ素セラミックスの前駆体、発光材料、オプトエレクトロニクス材料等の各種用途に有用であり、またヒドロシリル化反応等に利用可能であるオルガノヒドロポリシランの製造方法、および新規なフルオロアルキルヒドロポリシランの提供。

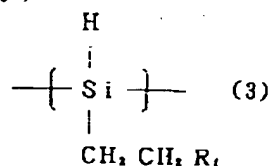
【構成】 式(1)で示されるオルガノトリヒドロシランを、支持電解質を含有する有機溶媒中で電解することによるオルガノヒドロポリシランの製造方法、および式(3)で示される新規なフルオロアルキルヒドロポリシラン。



〔ただし、式中R¹はアルキル基、アリール基または式(2)で示されるフルオロアルキル基である。〕



(ただし、式中R_fは炭素数1～5のペルフルオロアルキル基である。)



(ただし、式中R_fは炭素数1～5のペルフルオロアルキル基である。)

1

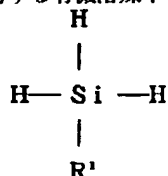
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で示されるオルガノトリヒドロシランを、支持電解質を含有する有機溶媒中で電解する*

*ことを特徴とするオルガノヒドロポリシランの製造方法。

【化1】



(ただし、式中 R^1 はアルキル基、アリール基または式(2)で示されるフルオロアルキル基である。)

【化2】



(2)

(ただし R_f は炭素数1~5のペルフルオロアルキル基である。)

【請求項2】 支持電解質が分子内に酸素原子を有しない塩であることを特徴とする請求項1記載のオルガノヒドロポリシランの製造方法。

【請求項3】 塩が分子内に酸素原子を有しないホウ酸塩であることを特徴とする請求項2記載のオルガノヒド※20



(3)

(式中、 R^2 は炭素数1~4のアルキル基であり、すべての R^2 は同一でも異なってもよい。)

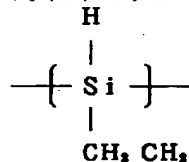
【請求項5】 塩が分子内に酸素原子を有しないリン酸塩であることを特徴とする請求項2記載のオルガノヒドロポリシランの製造方法。



(4)

(式中、 R^3 は炭素数1~4のアルキル基であり、すべての R^3 は同一でも異なってもよい。)

【請求項7】 主鎖が実質的に式(5)で示される繰り☆30



(ただし、式中 R_f は炭素数1~5のペルフルオロアルキル基である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光電導体、フォトレジスト、炭化ケイ素セラミックスの前駆体、発光材料、電荷輸送材料あるいはヒドロシリル化反応等の各種反応の原料として有用なオルガノヒドロポリシランの製造方法およびオプトエレクトロニクス材料等として使用できる新規なフルオロアルキルヒドロポリシランに関するものである。

【0002】

【従来の技術】主鎖が $-(\text{RSiH})_n-$ (ただし、 R は有機基を示す)であるオルガノヒドロポリシランは、ガラスやシリコン基板への親和性が高く薄膜形成能力に優れており、各種の電子・光機能性材料として、ま

◆たセラミック前駆体材料等として有用されている。

【0003】このようなオルガノヒドロポリシランを製造する方法として、オルガノトリヒドロシラン類を、チタノセン系あるいはジルコノセン系触媒を用いて、脱水素縮合させる方法が知られている〔例えば、C.T.Aitken, J.F.Harrodd, E.Samuel, J. Am. Chem. Soc., 108, 4059 (1986)〕。しかしながら、この方法で得られるポリシランの重合度は5~7程度までの低いものであるのみならず、反応に使用する重合触媒は、水や酸素に対し極めて不安定なため、取扱が困難であり、工業的に有利な方法とは言えなかった。

【0004】また、フェニルジクロロシラン等のオルガノジクロロシランを出発原料としてナトリウム、カリウム等のアルカリ金属を用い、100℃以上の高温条件下

でオルガノジクロロシランを縮合反応させることによって前記ポリシランを製造する方法が開示されている(特開平4-264132号公報)。しかしながら、原料モノマーとしてオルガノジクロロシラン類を用いるため、縮合反応によってモノマーから脱離した塩素により金属塩化物が副生し、製品中に不純物として混入する恐れがあり、各種電子材料部材等への影響が懸念される。またアルカリ金属を使って反応を行うので、危険性が極めて大きいのみならず、原料のオルガノジクロロシラン類は空気中の湿気により容易に加水分解され、取り扱いが困難であるばかりでなく、その際に発生する酸性ガス、すなわち塩化水素の処理あるいは反応装置の防食対策等を必要とする問題があった。

【0005】一方、オルガノジクロロシランをアルミニウムまたはマグネシウム電極を用いて、支持電解質を含有する極性溶媒中で電解還元することによってオルガノポリシランを製造する方法が提案されている(特開平3-104893号公報)。しかしオルガノジクロロシランを電解すると、塩素イオンが副生し、これが電極上で酸化されて有害な塩素ガスとなることを防ぐ必要が生じ、前記したようにアルミニウムあるいはマグネシウム等の塩素と反応する電極を使用して、塩素を金属塩化物として反応系から除去する手段を講じる必要があり、電極の交換、あるいは多量に副生する金属塩化物の回収処理など、経済的に不利で煩雑な工程が必要であった。

【0006】すなわち、原料としてオルガノジクロロシラン類を用いる方法は、得られるポリシランの種類を問わず、原料中に含まれる塩素に起因する問題が生じ、工業的に有利な製造方法とはいえないだけでなく、製造されたポリシラン中に微量のアルカリ金属イオンや塩素イオンが含まれ、特に電子材料としては不相当である場合があった。そこで、防食対策等を必要とせず、アルカリ金属イオンや塩素イオンを含まないオルガノヒドロポリシランを工業的に有利に製造する方法が望まれていた。

【0007】また、光導波路等のオプトエレクトロニクス材料、あるいはその原料等として期待される、屈折率が低い含フッ素ポリシランの出現も期待されている。

【0008】従来、含フッ素ポリシランの製法に関しては、含フッ素ジクロロシラン化合物を金属ナトリウムを用いて高温条件下で縮合させる方法が試みられたが、金*40

*属ナトリウムとフッ素との反応による架橋等の副反応が起き、可溶性のポリシランを収率良く得ることは困難であり、更に、前記したように原料中に含まれる塩素に起因する問題もあった。

【0009】本発明者らはメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルジクロロシランを用い、電解重合法により、ポリ〔メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルシラン〕を製造する方法を既に提案したが、主鎖が実質的に $-(R_{(f)}SiH)_n-$ (ただし、 $R_{(f)}$ はフルオロアルキル基を示す。)である含フッ素ポリシランおよびその製造方法は知られていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、光電導体、フォトレジスト、炭化ケイ素セラミックスの前駆体、発光材料、電荷輸送材料、光導波路等のオプトエレクトロニクス材料等の各種用途に有用であり、またヒドロシリル化反応等の種々の反応に利用可能である、主鎖が実質的に $-(RSiH)_n-$ である各種オルガノヒドロポリシランに関し鋭意研究した結果、オルガノジクロロシラン類のように腐食性の高い原料を使用することなく、ハロゲン化合物等の副生物を生成せず、また有害なハロゲンガスを発生せず、クリーンな環境下で、発光材料等として十分な重合度のオルガノヒドロポリシランを効率的に、しかもより高収率で、かつアルカリ金属イオンや塩素イオンを全く含むことのない製造方法と、新規なフルオロアルキルヒドロポリシランを見出し、本発明を完成した。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の一つは、式

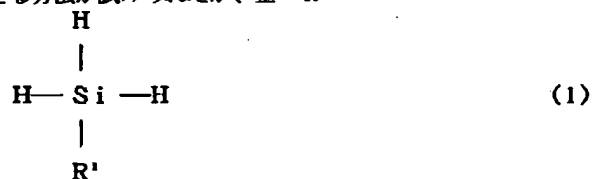
(1)で示されるオルガノトリヒドロシラン〔以下、オルガノヒドロシラン(1)と称する〕を、支持電解質を含有する有機溶媒中で電解することを特徴とするオルガノヒドロポリシランの製造方法である。

【0012】更に本発明は、オルガノヒドロシラン

(1)を、分子内に酸素原子を有しない塩である支持電解質を含有する有機溶媒中で電解することを特徴とするオルガノヒドロポリシランの製造方法である。

【0013】

【化6】



(ただし、式中 R' はアルキル基、アリール基または式(2)で示されるフルオロアルキル基である。)

【0014】

※ ※【化7】



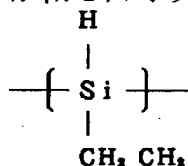
(2)

5

6

(ただしR_f は炭素数1~5のペルフルオロアルキル基を示す。)

【0015】また、本発明のもう一つは、主鎖が実質的に式(5)で示される繰り返し単位よりなる、分子量200~5,000のフルオロアルキルヒドロポリシラン*



(ただし、式中R_f は炭素数1~5のペルフルオロアルキル基である。)

【0017】オルガノヒドロシラン(1)は上記式

(1)で示される通りであるが、R¹において、アルキル基の好ましい例としては、炭素数1~8のアルキル基、更に好ましくは炭素数5~7のアルキル基であり、またアリール基の好ましい例としてはフェニル基、トリル基等が挙げられ、特にフェニル基が最適である。

【0018】上記の好ましいアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が挙げられ、これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよいが、直鎖状が更に好ましい。

【0019】上記アルキル基またはフェニル基を有するオルガノヒドロシラン(1)の好適な具体例を示すと、フェニルシラン、メチルシラン、エチルシラン、プロピルシラン、ブチルシラン、ペンチルシラン、ヘキシルシラン、ヘプチルシラン、オクチルシランであり、それらの中でも特に沸点等の点から見て取扱い易いという面から、フェニルシランおよびn-ペンチルシラン、n-ヘキシルシラン、n-ヘプチルシラン等が最適に用いられる。

【0020】オルガノヒドロシラン(1)中の式(2)で示されるR_fにおける炭素原子の数は1~5であり、好ましくは3~5である。式(2)で示されるR_fを有するオルガノヒドロシラン(1)の具体例としては、3,3,3-トリフルオロプロピルシラン、3,3,4,4,4-ペンタフルオロブチルシラン、3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロペンチルシラン、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシルシランおよび3,3,4,4,5,5,6,6,※40

(R²)₄NBF₄

(式中、R² は炭素数1~4のアルキル基であり、すべてのR²は同一でも異なってもよい。)

【0025】好適なホウ酸塩の具体例としては、テトラフルオロホウ酸テトラメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラ-n-プロピルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラ-i-プロピルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラ-n-ブチルアンモニウム等が挙げられる。これらの内でも、有機溶媒への溶解性が高

* (以下、単にフルオロアルキルヒドロポリシランと称する)の提供である。

【0016】

【化8】

※7, 7, 7-ウンデカフルオロヘプチルシランであり、好ましくは3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンチルシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルシランおよび3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ウンデカフルオロヘプチルシランが挙げられ、特に好適には3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルシランである。

20 【0021】オルガノヒドロシラン(1)の電解を行うための陽極あるいは陰極に用いられる電極材料としては、白金およびカーボン等が好適に挙げられる。これらの電極材料は電気化学的に不活性であり、繰り返し使用が可能である。この製造方法においては、オルガノヒドロシラン(1)からオルガノヒドロポリシランを生成する際、水素ガスを発生するため、水素過電圧が低い白金が特に好適である。

【0022】オルガノヒドロシラン(1)の電解を行うための電解槽中には支持電解質を溶解した電解液が入っている。支持電解質としては好適には分子内に酸素原子を有しない塩が好適であり、特に好適な塩としてはホウ酸塩またはリン酸塩が挙げられる。また塩の対カチオンとしてはテトラアルキルアンモニウムが好適である。

【0023】好適なホウ酸塩としては、式(3)で示されるテトラフルオロホウ酸テトラアルキルアンモニウムが挙げられ、好適なR²は炭素数2~4の直鎖状アルキル基である。

【0024】

【化9】

(3)

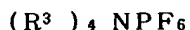
★く、電解液により高い導電性を与えるという点から、R²が炭素数2~4の直鎖状アルキル基であるテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラ-n-プロピルアンモニウムおよびテトラフルオロホウ酸テトラ-n-ブチルアンモニウムが最適である。

【0026】好適なリン酸塩としては、式(4)で示されるヘキサフルオロリン酸テトラアルキルアンモニウムが挙げられ、好適なR³は炭素数2~4の直鎖状アルキ

★50

ル基である。

【0027】



(式中、 R^3 は炭素数1~4のアルキル基であり、すべての R^3 は同一でも異なってもよい。)

【0028】好適なリン酸塩の具体例としては、ヘキサフルオロリン酸テトラメチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラエチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラ- n -プロピルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラ- i -プロピルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラ- n -ブチルアンモニウム等が挙げられる。これらの内でも、有機溶媒への溶解性が高く、電解液により高い導電性を与えるという点から、 R^3 が炭素数2~4の直鎖状アルキル基であるヘキサフルオロリン酸テトラエチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラ- n -プロピルアンモニウムおよびヘキサフルオロリン酸テトラ- n -ブチルアンモニウムが最適である。

【0029】これら支持電解質を溶解して電解液となす有機溶媒としては、支持電解質、オルガノヒドロシリラン(1)および生成するオルガノヒドロシリランを溶解するものであれば特に限定されるものではなく、1, 2-ジメトキシエタン(DME)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン(THF)等が好適であり、特にDMEが好適である。また、これらは2種以上を併用してもよい。

【0030】電解液中における支持電解質の濃度は、電解電流をより多く通じ、オルガノヒドロシリランの生成速度を大きくするため、0.05mol/リットル~2mol/リットルが好ましく、特に好ましくは0.1mol/リットル~1mol/リットルである。

【0031】原料であるオルガノヒドロシリラン(1)の電解液中における濃度は、0.05mol/リットル~10mol/リットルとなるのが好ましく、更に好ましくは濃度0.1mol/リットル~5mol/リットル、特に好ましくは0.1mol/リットル~2mol/リットルである。あまり濃度が高すぎると、電解液の電気抵抗が高くなる恐れがある。

【0032】本発明の製造方法を更に具体的に説明すると、陽極および陰極を設置した密閉可能な電解槽に、オルガノヒドロシリラン(1)と支持電解質および溶媒を入れ、好ましくは、機械的に攪拌しながら、所定量の電流を通電することにより電解反応を行わせる。電解槽内は水分および酸素が除去された不活性ガス雰囲気とすることが望ましく、具体的には乾燥窒素またはアルゴンガス雰囲気が挙げられる。

【0033】通電量はオルガノヒドロシリラン(1)を基準として、通常1F/mol~10F/molが好ましく、更に好ましくは1F/mol~5F/molであり、特に好ましくは2F/mol~4F/molである。

*【化10】

*

(4)

※【0034】反応温度は0℃から使用する溶媒の沸点以下までの任意の温度で良く、より好ましくは10℃~30℃である。

【0035】本発明で使用する電解槽には、通常の電解反応において必要とされる隔膜を使用しても良く、あるいは使用しなくても良い。

10 【0036】かかる方法にて電解反応を行った後、反応溶液にトルエンまたは n -ヘキサン等を加えて支持電解質を沈澱せしめて除去した後、必要に応じてシリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィー等により精製を行ってから溶媒で溶出し、減圧下で溶媒を溜去し、減圧乾燥することによって目的生成物を取得する。

【0037】本発明の製造方法で得られるオルガノヒドロシリランは、主鎖が実質的に $-(R^1 SiH)_n-$ であり、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルム等の通常の有機溶媒に可溶なポリマーである。また、オルガノヒドロシリランの側鎖の置換基 R^1 は、原料であるオルガノヒドロシリラン(1)の R^1 に対応し、オルガノヒドロシリランの両末端部は水素原子である。

20 【0038】本発明の製造方法で得られるオルガノヒドロシリランの好適な具体例を示すと、一方の側鎖がアルキル基またはアリール基であるポリシリランとしては、ポリ〔フェニルシリラン〕、ポリ〔メチルシリラン〕、ポリ〔エチルシリラン〕、ポリ〔プロピルシリラン〕、ポリ〔ブチルシリラン〕、ポリ〔ペンチルシリラン〕、ポリ〔ヘキシルシリラン〕、ポリ〔ヘプタシルシリラン〕およびポリ〔オクタシルシリラン〕等が挙げられ、それらの中でも更に好適にはポリ〔フェニルシリラン〕およびポリ〔ペンチルシリラン〕、ポリ〔ヘキシルシリラン〕、ポリ〔ヘプタシルシリラン〕が挙げられ、特にポリ〔フェニルシリラン〕、ポリ〔ヘキシルシリラン〕である。

30 【0039】また、一方の側鎖が式(2)で示されるフルオロアルキル基であるフルオロアルキルヒドロシリランの具体例としては、ポリ〔3, 3, 3-トリフルオロプロピルシリラン〕、ポリ〔3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチルシリラン〕、ポリ〔3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロヘプタシルシリラン〕、ポリ〔3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルシリラン〕およびポリ〔3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ウンデカフルオロヘプタシルシリラン〕であり、好ましくはポリ〔3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロヘプタシルシリラン〕、ポリ〔3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルシリラン〕およびポリ〔3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ウンデカフルオロヘプタシルシリラン〕が挙げられ、特に好適にはポリ〔3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルシリラン〕であ

※50

る。

【0040】本発明の製造方法で得られるオルガノヒドロポリシランの好適な重合度(n)は2~50であり、更に好適な上限値は30であり、特に好適には20である。

【0041】本発明の製造方法によれば、オルガノヒドロポリシランの数平均分子量は、好適には200~5,000であり、更に好ましくは200~2,000である。

【0042】上記オルガノヒドロポリシランは、光電導体、フォトレジスト、炭化ケイ素セラミックスの前駆体、発光材料、電荷輸送材料、ヒドロシリル化反応等の種々の反応に利用可能である。

【0043】また、上記した本発明の製造方法において、R¹が前述した式(2)で示されるフルオロアルキル基であるオルガノヒドロシラン(1)を用いることにより、前述した式(5)で示される新規なフルオロアルキルヒドロポリシランを製造することが出来る。

【0044】該フルオロアルキルヒドロポリシランの数平均分子量は200~5,000であり、好適には200~2,000である。また、該フルオロアルキルヒドロポリシランの両末端部は水素原子である。

【0045】上記フルオロアルキルヒドロポリシランは、前述の用途に加えて、特に屈折率が低いことを利用して、光導波路等のオプトエレクトロニクス材料等の各種用途に有用される。

【0046】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

【0047】(実施例1)白金電極(2cm×2.5cm×0.01mm)を2枚備えた容積30mlの円筒形一室型電解槽(以下、電解槽と言う)に、支持電解質としてテトラフルオロホウ酸テトラ-n-ブチルアンモニウム0.66g(2mmol)を入れ、内部を真空ポンプで減圧してから乾燥アルゴンガスを導入して不活性雰囲気にした。

【0048】あらかじめ金属ナトリウムで脱水した後、蒸留した1,2-ジメトキシエタン10mlを、支持電解質の溶媒として試料注入口よりシリンジで入れ、マグネチックスターラーで攪拌して電解液を調製した。次に、フェニルシランを濃度0.5mol/リットルとなるように0.54g(5mmol)仕込んだ。

【0049】電解槽にガルバノスタットを接続し、室温において20mAの定電流により電解を行った。反応はフェニルシランを基準として3F/mol通電されるまで続けた。

【0050】電解終了後、反応溶液をロータリーエバポレータで濃縮して、トルエン5mlに再度溶解し、これをシリカゲルカラムに入れ、次いで100mlのトルエンで溶出した後、減圧下で溶媒を除去して目的生成物を精製・単離した。

【0051】得られた目的生成物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(ポリスチレン換算)および赤外線吸収スペクトルで測定した結果、この目的生成物は数平均分子量が545、分散度(M_w/M_n)が1.11、重合度(n)の分布が2~20のポリ〔フェニルシラン〕であることが確認された。またその収率は38%であった。

【0052】なお、この目的生成物の赤外線吸収スペクトルを測定した結果は図1のとおりであり、Si-H、Si-C₆H₅に帰属される特性吸収がそれぞれ2,120cm⁻¹、1,428cm⁻¹に確認されるとともに、シロキサン結合由来の吸収がほとんど無いことがわかった。

【0053】更に目的生成物の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、ポリシランに特長的な強い紫外線吸収特性を示し、その極大吸収波長は252nm(測定溶媒はシクロヘキサン)であり、また、吸収係数は6.0×10³(単位Siモノマー)⁻¹(l)⁻¹であることより、Si-Si結合に由来する吸収が認められた。

【0054】また、目的生成物の¹H-NMRのプロトン積分比から、目的生成物中のSi-HとSi-C₆H₅の比は1.1であり、ポリマー主鎖を構成する全てのSi原子にヒドロ基が結合していることが確認された。

【0055】(実施例2)フェニルシランに代えてn-ヘキシルシランを原料としたこと以外は実施例1と同様にして電解反応を行い、目的生成物を得た。

【0056】得られた目的生成物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(ポリスチレン換算)および赤外線吸収スペクトルを測定した結果、この目的生成物は数平均分子量が1,120、分散度(M_w/M_n)が1.09、重合度(n)の分布が5~30のポリ〔n-ヘキシルシラン〕であることが確認された。またその収率は70%であった。

【0057】なお、この目的生成物の赤外線吸収スペクトルを測定した結果は図2のとおりであり、Si-Hが2,117cm⁻¹に、またSi-n-C₆H₁₃に帰属される特性吸収が2,959cm⁻¹~2,856cm⁻¹に確認されるとともに、シロキサン結合由来の吸収がほとんど無いことがわかった。

【0058】更に目的生成物の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、ポリシランに特長的な強い紫外線吸収特性を示し、その極大吸収波長は252nm(測定溶媒はシクロヘキサン)であり、また、吸収係数は7.7×10³(単位Siモノマー)⁻¹(l)⁻¹であることより、Si-Si結合に由来する吸収が認められた。

【0059】また、目的生成物の¹H-NMRのプロトン積分比から、目的生成物中のSi-HとSi-n-C₆H₁₃の比は1.1であり、ポリマー主鎖を構成する全てのSi原子にヒドロ基が結合していることが確認された。

【0060】(実施例3)テトラフルオロホウ酸テトラ

n-ブチルアンモニウムに代えて、ヘキサフルオロリン酸テトラ-n-ブチルアンモニウム0.77g (2mmol)を支持電解質として用いた以外は、実施例1と同様にして電解反応を行い、目的生成物を得た。

【0061】得られた目的生成物を実施例1と同様に分析した結果、この目的生成物は数平均分子量が565、分散度 (M_w/M_n) が1.15、重合度 (n) の分布が2~20のポリ〔フェニルシラン〕であることが確認された。またその収率は40%であった。

【0062】更に目的生成物の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、ポリシランに特長的な強い紫外線吸収特性を示し、その極大吸収波長は252nm (測定溶媒はシクロヘキサン) であり、また、吸収係数は 6.0×10^3 (単位Siモノマー) $^{-1}$ (l) $^{-1}$ であることより、Si-Si結合に由来する吸収が認められた。

【0063】また、目的生成物の $^1\text{H-NMR}$ のプロトン積分比から、目的生成物中のSi-HとSi-C₆H₅の比は1.1であり、ポリマー主鎖を構成する全てのSi原子にヒドロ基が結合していることが確認された。

【0064】(実施例4)フェニルシランに代えて3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルシラン0.82g (3mmol)を原料としたこと以外は実施例1と同様にして電解反応を行い、目的生成物を得た。

【0065】得られた目的生成物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (ポリスチレン換算) および赤外線吸収スペクトルを測定した結果、この目的生成物は数平均分子量が1,350、分散度 (M_w/M_n) が1.11、重合度 (n) の分布が2~10のポリ〔3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルシラン〕であることが確認された。またその収率は63%であった。

【0066】なお、この目的生成物の赤外線吸収スペクトルを測定した結果は図3のとおりであり、C-H、Si-Hに帰属される特性吸収がそれぞれ $2,948\text{cm}^{-1}$ 、 $2,139\text{cm}^{-1}$ に確認されるとともに、C-Fに由来する吸収が $1,134\text{cm}^{-1}$ ~ $1,354\text{cm}^{-1}$ におい

て確認され、またシロキサン結合由来の吸収がほとんど無いことがわかった。

【0067】更に目的生成物の紫外線吸収スペクトルを測定した結果、ポリシランに特長的な強い紫外線吸収特性を示し、その極大吸収波長は252nm (測定溶媒はシクロヘキサン) であり、また、吸収係数は 5.0×10^3 (単位Siモノマー) $^{-1}$ (l) $^{-1}$ であることより、Si-Si結合に由来する吸収が認められた。

【0068】また、目的生成物の $^1\text{H-NMR}$ のプロトン積分比から、目的生成物中のSi-HとSi-(CH₂)₂(CF₂)₃CF₃の比は1.4であり、ポリマー主鎖を構成する全てのSi原子にヒドロ基が結合していることが確認された。

【0069】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、光電導体、フォトレジスト、炭化ケイ素セラミックスの前駆体、発光材料、電荷輸送材料、光導波路等のオプトエレクトロニクス材料等の各種用途に有用で、またヒドロシリル化反応等の種々の反応に利用可能な、主鎖が実質的に $(\text{R}^1\text{SiH})_n$ -であり、発光材料等として十分な重合度を有する各種オルガノヒドロポリシランを、オルガノクロシラン類のように腐食性の高い原料を使用することなく、ハロゲン化物等の副生物を生成せず、また有害なハロゲンガスを発生せず、クリーンな環境下で効率的に、しかもより高収率で、かつアルカリ金属イオンや塩素イオンを全く含むことなく製造し得る方法であり、また、光導波路等のオプトエレクトロニクス材料等の各種用途や、その原料等に使用できる新規なフルオロアルキルヒドロポリシランを提供し得る。

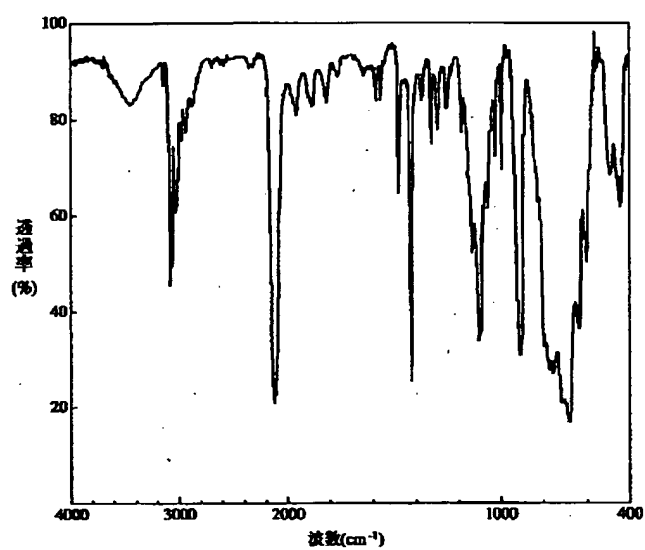
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得たポリ〔フェニルシラン〕の赤外線吸収スペクトル図である。

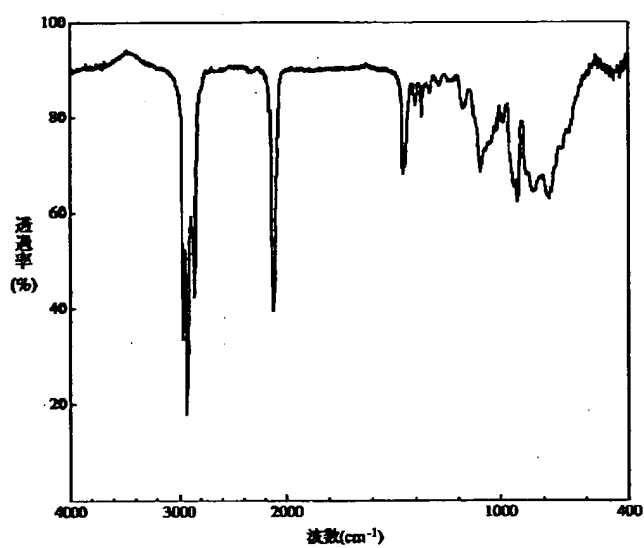
【図2】実施例2で得たポリ〔n-ヘキシルシラン〕の赤外線吸収スペクトル図である。

【図3】実施例4で得たポリ〔3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルシラン〕の赤外線吸収スペクトル図である。

【図1】



【図2】



(9)

特開平8-49088

【図3】

